

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年11月6日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/091289 A1

(51) 国際特許分類: C08F 4/645, C08L 23/10, C09J 123/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05042

(22) 国際出願日: 2003年4月21日 (21.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-120192 2002年4月23日 (23.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南 裕 (MI-NAMI, Yutaka) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市

姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 金丸 正実 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 藤岡 東洋蔵 (FUJIOKA, Toyozo) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 三根 利博 (MINE, Toshihiro) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目2番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HIGHLY FLOWABLE PROPYLENE POLYMER AND HIGHLY FLOWABLE PROPYLENE POLYMER

(54) 発明の名称: 高流動プロピレン系重合体の製造方法及び高流動プロピレン系重合体

(57) Abstract: A propylene polymer can be produced which has evenness of composition and regulated stereoregularity and is highly flowable and highly flexible. Also provided is a propylene-based modifier giving a molding which is soft, reduced in tackiness, and excellent in compatibility with polyolefin resins. Furthermore provided is a hot-melt adhesive composition. It is excellent in heat resistance and flowability at high temperatures and in adhesion to lowly polar substances. It is usable for sanitary materials, packaging, bookbinding, fibers, woodworking, electric materials, canmaking, building, bagmaking, etc.

(57) 要約:

本発明によれば、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で柔軟性の高いプロピレン系重合体を製造することができる。

また、本発明のプロピレン系改質剤は、軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与える。

更に、本発明のホットメルト接着剤組成物は、高温下での耐熱性や流動性、低極性物質への接着性に優れ、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用及び製袋用等に用いることができる。

WO 03/091289 A1

WO 03/091289 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 高流動プロピレン系重合体の製造方法及び高流動プロピレン系重合体

#### 技術分野

本発明は、高流動プロピレン系重合体の製造方法、プロピレン系重合体、該重合体からなる改質剤及び該重合体からなるホットメルト接着剤組成物に関するものである。

本発明の製造方法により得られるプロピレン系重合体は、ホットメルト剤、シーリング剤、樹脂・エラストマー改質剤、ワックスブレンド剤及びフィラーブレンド剤等の用途に好適なものである。

また、本発明のホットメルト接着剤組成物は、高温下での耐熱性及び流動性に優れ、低極性物質への接着性にも優れたものである。

#### 背景技術

従来から、分子量や結晶性が比較的低く、ホットメルト接着剤等として使用されるポリマーとして、プロピレン系単独重合体、あるいはプロピレン系と、エチレンやプロピレンを共重合させたオレフィン系ポリマーが知られている。

しかしながら、このようなポリマーは、分子量分布及び組成分布が広いため、均一性に欠けるものであった。

又、非結晶性ポリアルファオレフィンも知られているが、分子量分布及び組成分布が広く、流動性と物性（弾性率）と二次加工性（融点）のバランスに欠けるものであった。

ところで、これまで、マグネシウム担持型チタン触媒によりプロピレン重合体が製造されているが（特開平 7-145205 号公報）組成が不均

一でべたつきの発生や透明性の低下等物性に悪影響を与えていた。

この点に関しては、近年、メタロセン触媒により組成が均一で比較的分子量の低いプロピレン重合体を得られている。

例えば、WO 01/96490号公報には、メタロセン触媒により製造されたプロピレン系重合体よりなるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂が開示されている。

プロピレン系重合体の重合触媒として、本発明の(A)成分である遷移金属化合物、及び該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及びアルミノキサンから選ばれる助触媒からなる重合触媒が開示されている。

又、具体的に実施例で用いられているのは、アルミノキサンのみであり、組成が均一で、比較的低分子量のプロピレン系重合体を得られるものの、重合活性は必ずしも高くない。

更に、この触媒系は、分子量に対する水素の影響が大きいいため、又は高い重合温度での触媒活性が必ずしも高くないため、プロピレン系重合体の低分子量化が困難である。

即ち、具体的に開示されているプロピレン単独重合体の極限粘度 $[\eta]$  (dl/g)は0.5程度に過ぎない。

また、高分子を熱で熔融し接着させるホットメルト法による接着において用いられるホットメルト接着剤は、高速塗工性、速硬化性、無溶剤性、バリヤ性、省エネルギー性、経済性等に優れるため各種分野において利用が拡大している。

従来のホットメルト接着剤としては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体などのベースポリマーに粘着性付与樹脂や可塑剤を配合した樹脂が主に使用されている。

しかしながら、前記のようなベースポリマーは、二重結合を多量に含有するため、前記ベースポリマーを用いて配合されたホットメルト接着剤用樹脂は、加熱時の熱安定性が悪く、塗工時に酸化、ゲル化、分解、着色などを起こしたり、接着部の強度が経時変化を起こすといったような問題があった。

また、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの低極性物質に対する接着性にも劣るという欠点もあった。

このような低極性物質向けには、従来からもポリプロピレンなどをベースとする樹脂は存在したが、これらは、熱安定性には優れるものの、ベースポリマーの硬度が高すぎ、流動性に劣るため高温下で塗工する必要があり、高温下での熱安定性が低くかつ、十分な接着性が得られないという問題があった。

本発明者らは、特願2000-178420号において、ホットメルト接着剤用樹脂における前記のような問題点及び欠点を改良し、高温下での熱安定性や流動性に優れ、低極性物質への接着性にも優れ、かつ、その接着面が耐熱性にも優れるポリオレフィン系ホットメルト接着剤用樹脂を提供した。

しかしながら、更に高流動なプロピレン系重合体及び高活性で、水素感度が高い製造方法が望まれていた。

また、高流動なプロピレン系重合体を用いることで、粘度調整剤の配合を低減することができ、流動性と接着性のバランス、低極性物質への接着性に優れたホットメルト接着剤組成物も待望されていた。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で、且つ結晶性のプロピレン系重合体を効率よく製造する方法、プロピレン系重合体、該重合体からなる改質剤及び該重合体からなるホットメルト接着剤組成物を提供することを目的とするものである。

### 発明の開示

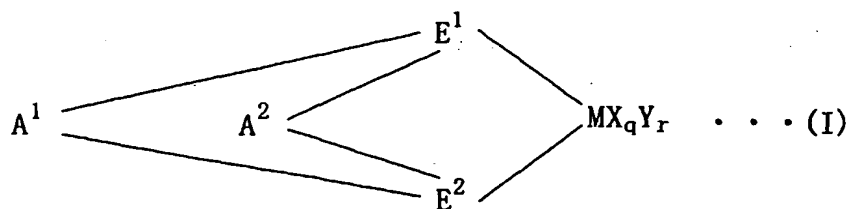
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、  
 (A) 特定の遷移金属化合物及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒を用いることにより、(B) 成分としてアルミノキサンを用いた場合と比較して、著しく高活性でプロピレン系重合体を製造することができ、得られたプロピレン系重合体は、分子量分布及び組成分布が適性で、流動性と物性（弾性率）と二次加工性（融点）のバランスが良好であることを見出した。

また、該プロピレン系重合体を用いることで、粘度調整剤の配合を低減することができ、流動性と接着性のバランス、低極性物質への接着性に優れたホットメルト接着剤組成物が得られることも見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明は、以下のプロピレン系重合体の製造方法、プロピレン系重合体、該重合体からなる改質剤、該重合体及び粘着付与剤からなるホットメルト接着剤を提供するものである。

1. 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合させることを特徴とする高流動プロピレン単独重合体の製造方法。



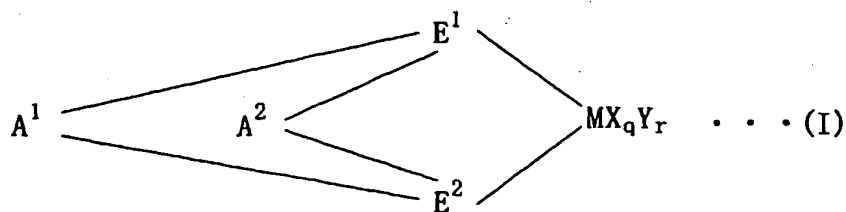
[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$ 及び $E^2$ はそれぞれ置換シクロペンタジェニル基、インデニル基、

置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$ 及び $A^2$ を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、 $X$ は $\sigma$ 結合性の配位子を示し、 $X$ が複数ある場合、複数の $X$ は同じでも異なってもよく、他の $X$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ 又は $Y$ と架橋していてもよい。

$Y$ はルイス塩基を示し、 $Y$ が複数ある場合、複数の $Y$ は同じでも異なってもよく、他の $Y$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ 又は $X$ と架橋していてもよく、 $A^1$ 及び $A^2$ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

$q$ は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 $r$ は0～3の整数を示す。]

2. 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンを共重合させることを特徴とする高流動プロピレン系共重合体の製造方法。



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$ 及び $E^2$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$ 及び $A^2$ を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$ 又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 $E^1$ 、 $E^2$ 又はXと架橋していてもよく、 $A^1$ 及び $A^2$ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

qは1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。]

3. 下記の(1)～(3)を満たす高流動プロピレン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点( $T_m-D$ )が0～120℃の結晶性樹脂



(3) 立体規則性指数 ( $[\text{mm}]$ ) が 50 ~ 90 モル%

4. 下記の (1') ~ (3') を満たす上記 3 に記載の高流動プロピレン系重合体

(1') テトラリン溶媒中 135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 ~ 0.4 デシリットル/g

(2') 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -10℃で 5 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 ( $T_m - D$ ) が 60 ~ 120℃の結晶性樹脂

(3') メソペンタッド分率 (mmmm) が 30 ~ 60 モル%

5. 下記の (4) 及び (5) を満たす上記 3 又は 4 に記載の高流動プロピレン系重合体。

(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 4 以下

(5) GPC 法により測定した重量平均分子量が 10,000 ~ 100,000

6. 上記 3 に記載の高流動プロピレン系重合体を含有するプロピレン系改質剤。

7. 上記 3 又は 4 に記載の高流動プロピレン系重合体 99 ~ 50 重量% 及び粘着付与剤 50 ~ 1 重量% からなるホットメルト接着剤組成物。

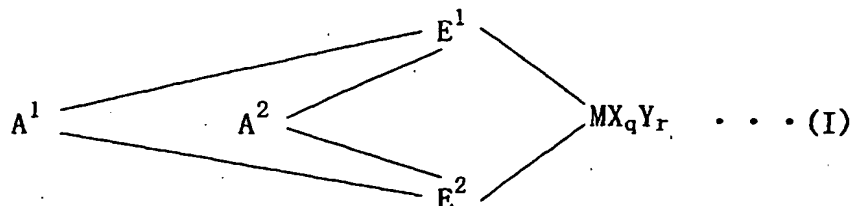
に関するものである

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、プロピレン系重合体の製造方法 [1]、プロピレン系重合体 [2] 及びプロピレン系改質剤 [3] 及びホットメルト接着剤組成物 [4] について詳しく説明する。

## [1]. プロピレン系重合体の製造方法

本発明におけるプロピレン系重合体の製造方法は、(A) 一般式 (I)



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよく、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>1</sup>-、-PR<sup>1</sup>-、-P(O)R<sup>1</sup>-、-BR<sup>1</sup>-又は-A1R<sup>1</sup>-を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び(B)有機ホウ素化合物を含有する重合

用触媒の存在下、(a) プロピレンを単独重合させる方法並びに (a') プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンを共重合させる方法である。

上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性等の点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

$E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ( $-N<$ )、ホスフィン基 ( $-P<$ )、炭化水素基 [ $>CR-$ ,  $>C<$ ] 及び珪素含有基 [ $>SiR-$ ,  $>Si<$ ] (但し、R は水素又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成している。

又、 $E^1$  及び  $E^2$  は互いに同一でも異なってもよい。この  $E^1$  及び  $E^2$  としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

又、X は  $\sigma$  結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X、 $E^1$  及び  $E^2$  又は Y と架橋していてもよい。

該 X の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリアルオキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアミド基、炭素数 1 ～ 20 の珪素含有基、炭素数 1 ～ 20 のホスフィド基、炭素数 1 ～ 20 のスルフィド基及び炭素数 1 ～ 20 のア

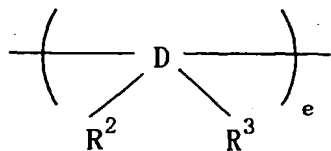
シル基等が挙げられる。

一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているいてもよく、他のYやE<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよい。

該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類及びチオエーテル類等を挙げることができる。

次に、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっているいてもよい。

このような架橋基としては、例えば一般式



(Dは炭素、珪素又はスズ、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっているいてもよく、又、互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

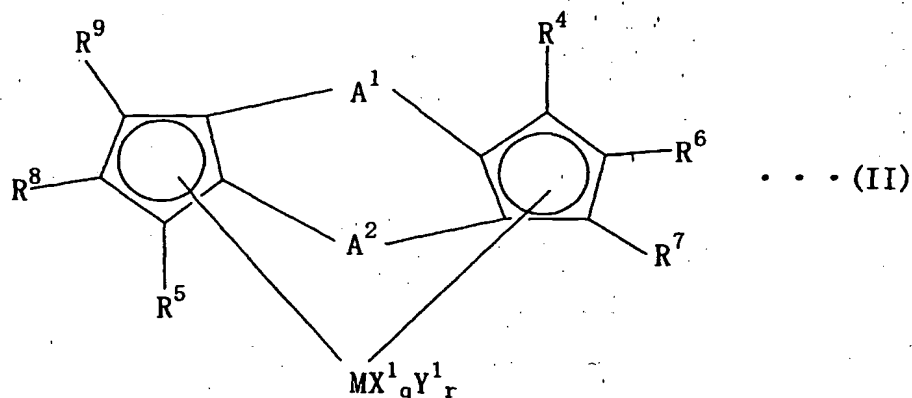
で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基( $CH_2=C=$ )、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン

基及びジフェニルジシリレン基等を挙げることができる。

これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

$q$  は 1 ～ 5 の整数で  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、 $r$  は 0 ～ 3 の整数を示す。

このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物の中では、一般式 (II)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、 $M$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $q$  及び  $r$  は上記と同じである。 $X^1$  は  $\sigma$  結合性の配位子を示し、 $X^1$  が複数ある場合、複数の  $X^1$  は同じでも異なってもよく、他の  $X^1$  又は  $Y^1$  と架橋していてもよい。

この  $X^1$  の具体例としては、一般式 (I) の  $X$  の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

$Y^1$  はルイス塩基を示し、 $Y^1$  が複数ある場合、複数の  $Y^1$  は同じでも異なってもよく、他の  $Y^1$  又は  $X^1$  と架橋していてもよい。

この  $Y^1$  の具体例としては、一般式 (I) の  $Y$  の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

$R^4 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。

又、 $R^4 \sim R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

なかでも、 $R^6$ と $R^7$ は環を形成していること及び $R^8$ と $R^9$ は環を形成していることが好ましい。

$R^4$ 及び $R^5$ としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基に珪素を含むものが好ましい。

一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4-フェニルイ

ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -

ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-フェニル  
 インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレ  
 ン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチル-4-*i*-プロピ  
 ルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレ  
 ン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル)  
 ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -  
 イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス, (3-  
 メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリ  
 レン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-*i*-プロピルインデ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,  
 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-*n*-ブチルインデニル) ジルコニ  
 ウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロ  
 ピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピ  
 リデン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロ  
 リド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン)  
 -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'  
 -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (インデニル) ジル  
 コニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチ  
 レン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-*i*-プロ  
 ピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレ  
 ン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-*n*-ブチルインデニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレ  
 ン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジク



ロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス  
(3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2,  
1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリ  
ド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス  
(3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-  
ジフェニルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-n-ブチルイ  
ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン)  
(2, 1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル)  
ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2,  
1'-メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウ  
ムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシ  
リレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペン  
タジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン)  
(2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル)  
(3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3-メチルシクロペ  
ンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク  
ロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチルシ  
クロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
ムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン)  
(3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチ  
レン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタ  
ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'

ーイソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3, 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル)

ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-イソプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレ

ン) (2, 1' -エチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペン  
 タジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニ  
 ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,  
 1' -エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル)  
 (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
 ジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン)  
 (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-  
 5'-フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-エ  
 チルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-エチルシクロペン  
 ジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,  
 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニ  
 ル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレ  
 ン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-メチ  
 ル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド,  
 (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-  
 5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシ  
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン)  
 (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジ  
 エニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジ  
 ルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピ  
 リデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'  
 -メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク  
 ロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-  
 5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-ブ

ロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピルシリレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニル

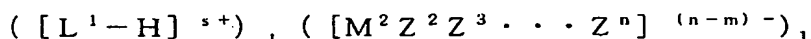
シリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド等、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。勿論これらに限定されるものではない。

又、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

又、上記化合物において、(1, 2'-) (2, 1'-) が (1, 1'-) (2, 2'-) であってもよいが、(1, 2'-) (2, 1'-) の方が好ましい。

(B) 有機ホウ素化合物として、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物又はルイス酸を挙げることができる。

複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがあるが、例えば、下記一般式 (III) 又は (IV) で表される化合物を好適に使用することができる。



... (III)

$([L^2]^{s+})_t, ([M^3 Z^2 Z^3 \dots Z^n]^{(n-m)-})_1, \dots$  (IV)

〔式 (III) 又は (IV) 中、 $L^2$  は後述の  $M^4$ 、 $R^{10} R^{11} M^5$  又は  $R^{12}_3 C$  であり、 $L^1$  はルイス塩基、 $M^2$  及び  $M^3$  はホウ素、 $M^4$  は周期律表の 1 族及び 8 族～12 族から選ばれる金属、 $M^5$  は周期律表の 8 族～10 族から選ばれる金属、 $Z^2 \sim Z^n$  はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリアル基、アルキルアリアル基、アリアルアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。

$R^{10}$  及び  $R^{11}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{12}$  はアルキル基を示す。

$m$  は  $M^2$ 、 $M^3$  の原子価で 1～7 の整数、 $n$  は 2～8 の整数、 $s$  は  $L^1 - H$ 、 $L^2$  のイオン価数で 1～7 の整数、 $t$  は 1 以上の整数、 $1 = t \times s / (n - m)$  である。]

$M^2$  及び  $M^3$  はホウ素原子、 $M^4$  は周期律表の 1 族及び 8 族～12 族から選ばれる金属、具体例としては  $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Na$ 、 $Li$  などの各原子、 $M^5$  は周期律表の 8 族～10 族から選ばれる金属、具体例としては  $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$  などの各原子が挙げられる。

$Z^2 \sim Z^n$  の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -ブトキシ基等、アリアルオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基等、炭素数 1～20 のアルキル基としてメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基等、炭素数 6～20 のアリアル基、アルキルアリアル基若しくはアリアルアルキル基として

フェニル基, p-トリル基, ベンジル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基, 4-ターシャリーブチルフェニル基, 2, 6-ジメチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基, 2, 4-ジメチルフェニル基, 1, 2-ジメチルフェニル基等、ハロゲンとしてF, Cl, Br, I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基, トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシニル基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素基等が挙げられる。

$R^{10}$ 及び $R^{11}$ のそれぞれで表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基, ブチルシクロペンタジエニル基, ペンタメチルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には、 $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6HF_4)_4^-$ ,  $B(C_6H_2F_3)_4^-$ ,  $B(C_6H_3F_2)_4^-$ ,  $B(C_6H_4F)_4^-$ ,  $B[C_6(CF_3)F_4]_4^-$ ,  $B(C_6H_5)_4^-$ ,  $BF_4^-$ 等が挙げられる。

又、金属カチオンとしては、 $Cp_2Fe^+$ ,  $(MeCp)_2Fe^+$ ,  $(tBuCp)_2Fe^+$ ,  $(Me_2Cp)_2Fe^+$ ,  $(Me_3Cp)_2Fe^+$ ,  $(Me_4Cp)_2Fe^+$ ,  $(Me_5Cp)_2Fe^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ 等が挙げられ、又、その他カチオンとしては、ピリジニウム, 2, 4-ジニトロ-N, N-ジエチルアニリニウム, ジフェニルアンモニウム, p-ニトロアニリニウム, 2, 5-ジクロロアニリン, p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウム, キノリニウム, N, N-ジメチルアニリニウム, N, N-ジエチルアニリニウム等の窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム, トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム, トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウム等のカルベニウム化合物、 $CH_3PH_3^+$ ,  $C_2H_5PH_3^+$ ,  $C_3H_7PH_3^+$ ,  $(CH_3)_2PH_2^+$ ,  $(C_2H_5)_2PH_2^+$ ,  $(C_3H_7)_2PH_2^+$ ,  $(CH_3)_3PH^+$ ,  $(C_2H_5)_3PH^+$ ,  $(C_3H_7)_3PH^+$



$+$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PH}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$ 等のアルキルフォスフォニウムイオン, 及び $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_3^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$ 等のアリールフォスフォニウムイオン等が挙げられる。

本発明においては、上記金属カチオンとアニオンの任意の組み合わせによる配位錯化合物が挙げられる。

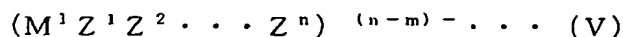
一般式 (III) 及び (IV) の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。

一般式 (III) の化合物としては、例えば、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ (*n*-ブチル) アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ (*n*-ブチル) アンモニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピリジニウム、テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピロリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸N, N-ジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム等が挙げられる。

一方、一般式 (IV) の化合物としては、例えば、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸アセチルフェロセニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ホルミルフェロセニウム、テ

トラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸シアノフェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラフルオロ硼酸銀等が挙げられる。

好適な配位錯化合物としては非配位性アニオンと置換トリアリールカルベニウムとからなるものであって、該非配位性アニオンとしては、例えば、一般式（V）

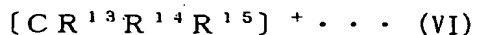


[式中、 $M^1$ はホウ素、 $Z^1 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基（ハロゲン置換アリール基を含む）、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基及び有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $m$ は $M^1$ の原子価で1あり、 $n$ は2～8の整数である。]

で表されるものを挙げることができる。

又、一般にカルボランと呼ばれる化合物も非配位性アニオンである。

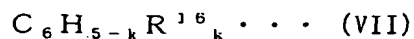
一方、置換トリアリールカルベニウムとしては、例えば一般式（VI）



で表わされるものを挙げることができる。

上記一般式（VI）における $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、それぞれフェニル基、置換フェニル基、ナフチル基及びアントラセニル基等のアリール基であって、それらは互いに同一であっても、異なってもよいが、その中の少なくとも一つは、置換フェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基である。

該置換フェニル基は、例えば、一般式（VII）



で表わすことができる。

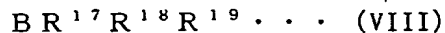
一般式 (V11) における  $R^{16}$  は、炭素数 1 ～ 10 のヒドロカルビル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基及びハロゲン原子を示し、 $k$  は 1 ～ 5 の整数である。 $k$  が 2 以上の場合、複数の  $R^{16}$  は同一であってもよく、異なってもよい。

上記一般式 (V) で表される非配位性アニオンの具体例としては、テトラ (フルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トルイル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、[ (ペンタフルオロフェニル) トリフェニルボレート]、[ トリス (ペンタフルオロフェニル) フェニル] ボレート、トリデカハイドライドー 7, 8 - ジカルバウンデカボレート等を挙げることができる。

一方、上記一般式 (VI) で表される置換トリアリールカルベニウムの具体例としては、トリ (トルイル) カルベニウム、トリ (メトキシフェニル) カルベニウム、トリ (クロロフェニル) カルベニウム、トリ (フルオロフェニル) カルベニウム、トリ (キシリル) カルベニウム、[ジ (トルイル) フェニル] カルベニウム、[ジ (メトキシフェニル) フェニル] カルベニウム、[ジ (クロロフェニル) フェニル] カルベニウム、[ジ (フェニル) トルイル] カルベニウム、[ジ (フェニル) メトキシフェニル] カルベニウム、[ジ (フェニル) クロロフェニル] カルベニウム等が挙げられる。

又、本発明の触媒の (B) 成分である有機ホウ素化合物としては、下記一般式

(VIII).



〔式中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。〕

で表される化合物を挙げることもでき、ホウ素に置換基としてアルキル基又はアリール基が結合したホウ素化合物であれば特に制限されるものではなく、いずれのものでも使用できる。

ここで、アルキル基としては、ハロゲン置換アルキル基をも包含し、又アリール基としてはハロゲン置換アリール基、アルキル置換アリール基をも包含するものである。

上記一般式(VIII)中の $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、具体例には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソアミル基、イソブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基あるいはフェニル基、フルオロフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基等のアリール基である。

尚、ここで $R^{17} \sim R^{19}$ は、互いに同じであっても異なってもよい。

このような一般式(VIII)で表される有機ホウ素化合物の具体例としては、トリフェニルホウ素、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリ(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリ(3, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 3-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 6-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリ(3, 5-ジフルオロフェニル)

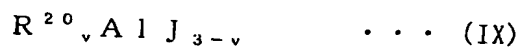
ホウ素, トリ (2, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2-フルオ  
 ロフェニル) ホウ素, トリ (3-フルオロフェニル) ホウ素, トリ (4-  
 フルオロフェニル) ホウ素, トリ [3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フ  
 ェニル] ホウ素, トリ [(4-フルオロメチル) フェニル] ホウ素, ジエ  
 チルホウ素, ジエチルブチルホウ素, トリメチルホウ素, トリエチルホウ  
 素, トリ (n-ブチル) ホウ素, トリ (トリフルオロメチル) ホウ素, ト  
 リ (ペンタフルオロエチル) ホウ素, トリ (ノナフルオロブチル) ホウ素,  
 トリ (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素, トリ (3, 5-ジフ  
 ルオロフェニル) ホウ素, ジ (ペンタフルオロフェニル) フルオロホウ素,  
 ジフェニルフルオロホウ素, ジ (ペンタフルオロフェニル) クロロホウ素,  
 ジメチルフルオロホウ素, ジエチルフルオロホウ素, ジ (n-ブチル) フ  
 ルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル) ジフルオロホウ素, フェニル  
 フルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル) ジクロロホウ素, メチルジ  
 フルオロホウ素, エチルジフルオロホウ素, (n-ブチル) ジフルオロホ  
 ウ素等が挙げられる。

これらの中では、トリ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素が特に好ま  
 しい。

(A) 成分と (B) 成分との使用割合は、モル比で好ましくは 10 : 1  
 ~ 1 : 100、より好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10 の範囲が望ましく、上記  
 範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、  
 実用的でない。

本発明の製造方法における重合用触媒は、上記 (A) 成分及び (B) 成  
 分に加えて (C) 成分として有機アルミニウム化合物を用いることができ  
 る。

ここで、(C) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (IX)



〔式中、 $R^{20}$ は炭素数1～10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1～3の整数である〕。

で示される化合物が用いられる。

前記一般式 (IX) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド及びエチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明の製造方法においては、上述した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、(A) 成分に、例えば、(B) 成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である (B) 成分の使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

又、更に、(A) 成分と (B) 成分を接触させることにより、上記効果と共に、分子量向上効果も見られる。

又、予備接触温度は、通常  $-20^{\circ}\text{C}$  ～  $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-10^{\circ}\text{C}$  ～  $150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $0^{\circ}\text{C}$  ～  $80^{\circ}\text{C}$  である。

予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記 (A) 触媒成分と (C) 触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは  $1:1 \sim 1:10000$ 、より好ましくは  $1:5 \sim 1:2500$  の範囲が望ましい。

該 (C) 触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

担体に担持することによって、工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明のプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合、又はプロピレン並びにエチレン及び／又は炭素数  $4 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることにより製造される。

炭素数  $4 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセン等が挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法及び懸濁重合法等のいずれの方法を用いてもよい。

重合条件については、重合温度は通常  $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは

-50~200℃、より好ましくは0~130℃である。

又、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。

更に、重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は好ましくは常圧~20MPa(gauge)、更に好ましくは常圧~10MPa(gauge)である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量及び重合温度の選択、更には、水素存在下での重合等がある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム及びジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。

又、 $\alpha$ -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。



又、予備重合温度は、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素及びモノマー等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。

又、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$  ( $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定)が $0.2$ デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分 $1$ ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1\sim 10000$ g、特に $10\sim 1000$ gとなるように条件を調整することが望ましい。

## [2] プロピレン系重合体

本発明のプロピレン系重合体1は、下記の(1)～(3)を要件とするものである。

(1) テトラリン溶媒中 $135^{\circ}\text{C}$ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01\sim 0.5$ デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下 $-10^{\circ}\text{C}$ で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点( $T_m-D$ )が $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数( $[mm]$ )が $50\sim 90$ モル%

本発明のプロピレン系重合体1は、テトラリン溶媒中 $135^{\circ}\text{C}$ にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01\sim 0.5$ デシリットル/gのものであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは $0.1\sim 0.5$ デシリットル/g、特に好ましくは $0.2\sim 0.4$ デシリットル/gである。

極限粘度 $[\eta]$ が $0.01$ デシリットル/g未満では、十分な接着強度が得られないことがある。

0.5デシリットル/gを超えると、流動性が低下するため塗工性や塗布性が不良となることがある。

本発明のプロピレン系重合体1は、融点( $T_m-D$ )が軟質性の点から示差走査熱量計(DSC)で0~120℃の結晶性樹脂であることを必要とするものであり、好ましくは0~100℃である。

尚、 $T_m-D$ は、DSC測定により求める。

即ち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点: $T_m-D$ である。

本発明において、結晶性樹脂とは、上記 $T_m-D$ が観測される樹脂のことをいう。

本発明において、メソペンタッド分率(mmmm)は、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等により報告された「Macromolecules, 6925 (1973)」で提案された方法に準拠して求めた。

即ち、 $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ(プロピレン)分子中のメソペンタッド分率を求めた。

この値が大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。

$^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置：日本電子(株)製JNM-EX400型 $^{13}\text{C}$ -NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220mg/ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

本発明において、立体規則性指数（[mm]）は、前記の日本電子（株）製JNM-EX400型装置を用い、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを前記の条件と同様にして測定し、プロピレン連鎖のメソトリアッド（[mm]）分率を測定して求めた値である。

立体規則性指数（[mm]）の値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。

本発明のプロピレン系重合体1は、立体規則性指数（[mm]）が50～90モル%であり、好ましくは50～80モル%である。

立体規則性指数（[mm]）が50モル%未満では、べたつきが発生する恐れがあり、90モル%を超えると、二次加工性が低下する恐れがある。

ここで、メソペンタッド分率（mmmm）は、20～80モル%であることが好ましく、30～70モル%であると更に好ましい。

メソペンタッド分率が20モル%未満の場合、べたつきが発生するおそれがあり、80モル%を超えると、二次加工性が低下する。

また、本発明のプロピレン系重合体2は、上記の（1）～（3）の要件を満たし、且つ下記の（1'）～（3'）を要件とするものである。

（1'）テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～0.4デシリットル/g

（2'）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点（ $T_m-D$ ）が60～120℃の結晶性樹脂

(3') メソペンタッド分率 (mmmm) が 30～60 モル%

本発明のプロピレン系重合体 2 は、テトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1～0.4 デシリットル/g のものであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは 0.2～0.4 デシリットル/g、更に好ましくは 0.2～0.3 デシリットル/g である。

極限粘度 $[\eta]$ が 0.1 デシリットル/g 未満では、強度が低下し、例えば、接着剤として使用した場合、接着剤が破壊し接着剤強度が低下することがある。

0.4 デシリットル/g を超えると、熔融粘度が上昇し、成形性、加工性が悪化し、例えば、接着剤として使用した場合、粘度が高く熔融塗布が困難となることがあり、又、流動性が低下することで、接着界面強度が低下する場合がある。

本発明のプロピレン系重合体 2 は、融点 ( $T_m-D$ ) が軟質性の点から示差走査熱量計 (DSC) で 60～120℃の結晶性樹脂であることを必要とするものであり、好ましくは 60～100℃、更に好ましくは 70～100℃である。

60℃未満では、耐熱性が低下することがあり、100℃を超えると、熔融粘度の上昇及び、靱性低下につながるおそれがある。

本発明のプロピレン系重合体 2 は、メソペンタッド分率 (mmmm) が 30～60 モル%であり、好ましくは 30～50 モル%、更に好ましくは 35～50 モル%である。

メソペンタッド分率が 35 モル%未満であると、結晶性が低下しベタつきが発生するおそれがあり、50 モル%を超えると、結晶性が高く靱性低下、熔融粘度上昇の要因となる場合がある。

また、本発明のプロピレン系重合体 2 は、立体規則性指数 ( $[mm]$ ) が好ましくは 50～80 モル%であり、更に好ましくは 50～70 モル%、

より好ましくは50～65モル%である。

更に、本発明のプロピレン系重合体1及び2は、上記の(1)～(3)、(1')～(3')の要件の他に、(4)ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )が4以下(5)GPC法により測定した重量平均分子量が10,000～100,000の要件を満足するものである。

GPC法により測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )は、より好ましくは3.5以下、特に好ましくは3.0以下である。

分子量分布( $M_w/M_n$ )が4を超えるとべたつきが発生することがある。

又、GPC法により測定した重量平均分子量は、好ましくは、10,000～50,000であり、特に好ましくは、20000～40000である。

$M_w$ が10,000未満では、べたつきが発生することがある。

又、100,000を超えると、流動性が低下するため成形性が不良となることがある。

尚、上記 $M_w/M_n$ は、GPC法により、下記の装置及び条件で測定した重量平均分子量 $M_w$ 及び数平均分子量 $M_n$ より算出した値である。

#### GPC測定装置

カラム : TOSO GMHHR-H(S)HT  
検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 1

#### 50℃測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン  
測定温度 : 145℃  
流速 : 1.0ミリリットル/分  
試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル

注入量 : 160 マイクロリットル

検量線 : Universal Calibration

解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

本発明のプロピレン系重合体が共重合体である場合、ランダム共重合体が好ましい。

又、プロピレンから得られる構造単位は90%モル以上であることが好ましく、より好ましくは95%モル%以上である。

プロピレンに由来する構造単位が90%未満の場合には、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

前記プロピレン系重合体が共重合体である場合のアルファオレフィン含有量は、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度 : 220 mg / NMR溶液 3 ミリリットル

NMR溶液 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン- $d_6$  の 9  
0 : 10 (容量比) 混合溶媒

測定温度 : 130℃

パルス幅 : 45°

パルス繰り返し時間 : 10 秒

積算回数 : 4000 回

本発明のプロピレン系重合体が単独重合体である場合、上述した製造方法(a)により好適に製造することができる。

又、本発明のプロピレン系重合体が共重合体である場合、上述した製造方法(a')により好適に製造することができる。

### [3] プロピレン系改質剤

本発明のプロピレン系改質剤は、前記のプロピレン系重合体からなる改質剤である。

本発明のプロピレン系改質剤は、低融点で軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与えることができるという特徴がある。

即ち、本発明のプロピレン系改質剤は、前記したようにプロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体が特定のものであり、特にポリプロピレン連鎖部分に結晶性の部分が若干存在するので、従来の改質剤である軟質ポリオレフィン樹脂に比較してべたつきが少なく、相溶性に優れる。

更に、本発明のプロピレン系改質剤はポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れる。

その結果、従来の改質剤であるエチレン系ゴム等を用いる場合に比べ、表面特性（べたつき等）の低下が少なく、透明性が高い。

以上のような特徴があり、本発明のプロピレン系改質剤は、柔軟性、透明性の物性改良剤として好適に使用することができる。

更に、ヒートシール性及びホットタック性の改良剤として好適に使用することができる。

#### 〔４〕ホットメルト接着剤組成物

又、本発明は、高流動プロピレン系重合体を含有する接着剤組成物を提供する。

本発明のホットメルト接着剤組成物は、高流動プロピレン系重合体 99～50 重量%、粘着付与剤 50～1 重量%からなり、好ましくは該プロピレン重合体 60～90 質量%と粘着性付与樹脂 40～10 質量%からなる。

また、必要に応じて粘度調整剤を配合することもできる。

高流動プロピレン系重合体の含有量が 50 重量%未満及び粘着付与剤の含有量が 50 重量%を超えると、接着強度が低下することがある。

本発明のホットメルト接着剤組成物に用いられる粘着性付与樹脂としては、生松ヤニを原料としたロジン樹脂、松の精油から得られる  $\alpha$ -ピネン、

$\beta$ -ピネンを原料としたテルペン樹脂、石油ナフサなどの熱分解により副産物として生成する不飽和炭化水素を含む留分を重合して樹脂化して得られる石油樹脂、及びそれらの水素添加物などが挙げられる。

粘着性付与樹脂としては、出光石油化学製 アイマーブ P-125、同アイマーブ P-100、同アイマーブ P-90、エクソン製エスコレッツ5300、三井化学製 ハイレッツ T1115、ヤスハラケミカル製 クリアロンK100、トーネックス製 ECR227、同エスコレッツ2101、荒川化学製 アルコンP100、ハーキュレス (Hercules) 製 Regalrez 1078などを挙げるができる。

本発明では、ベースポリマーとの相溶性を考慮し、水素添加物を用いることが好ましい。

中でも、熱安定性に優れる石油樹脂の水素化物がより好ましい。

また、本発明において、必要に応じて可塑剤、無機フィラー、酸化防止剤等の各種添加剤等を配合することができる。

可塑剤としては、ワックス、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、脂肪酸エステル類、グリコール類、エポキシ系高分子可塑剤などを例示できる。

このうち、ワックスとしては、例えば、動・植物ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、木蠟、蜜蠟、鉱物ワックス、石油ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、フィッシャー・トロブシュワックス等が挙げられる。

無機フィラーとしては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどなどを例示できる。

酸化防止剤としては、トリスノニフェニルホスファイト、ジステアリル



ペンタエリスリトールジホスファイト、アデカスタブ1178（旭電化（製））、スタミライザーTNP（住友化学（製））、イルガフォス168（チバ・セペシャルティ・ケミカルズ（製））、Sandstab P-EPQ（サンド（製））、等のリン系酸化防止剤、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、スミライザーBHT（住友化学（製））、イルガノックス1010（チバ・セペシャルティ・ケミカルズ（製））等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、スミライザーTPL（住友化学（製））、ヨシノックスDLTP（吉富製薬（製））アンチオックスL（日本油脂（製））等のイオウ系酸化防止剤などを例示できる。

（ホットメルト接着剤組成物の製造方法）

本発明のホットメルト接着剤組成物は、高流動プロピレン系重合体50～99重量%と粘着性付与樹脂50～1重量%、及び所望に応じて用いられる各種添加剤とをヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドし、単軸又は2軸押出機、プラストミルやバンパリーミキサー等により、熔融混練したものである。

必要に応じて用いられる各種添加剤としては、前記の可塑剤、無機フィラー及び酸化防止剤などが挙げられる。

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

まず、本発明の製造方法により得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

#### （1）メソペンタッド分率及び立体規則性指数の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(2) 極限粘度  $[\eta]$  の測定

(株) 離合社の VMR-053 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 135℃において測定した。

(3) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(4) DSC 測定 (融点:  $T_m-D$  の測定)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

即ち、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製、DSC-7) を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下、-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点:  $T_m-D$  とした。

実施例 1

①触媒調製

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデンル) ジルコニウムジクロライドの製造

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 ミリモル) を THF (テトラヒドロフラン) 50 ミリリットルに溶解し -78℃ に冷却する。

ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 ミリリットル (14.2 ミリモル) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去しエーテル 50 ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチ

ルインデン) を 3.04 g (5.88 ミリモル) を得た (収率 84%)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 ミリモル) とエーテル 50 ミリリットルを入れる。

-78℃に冷却し n-BuLi のヘキサン溶液 (1.54 M、7.6 ミリリットル (1.7 ミリモル)) を滴下した。室温に上げ 12 時間攪拌後、エーテルを留去した。

得られた固体をヘキサン 40 ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 グラム (5.07 ミリモル) を得た (収率 73%)。

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz、THF- $d_6$ ) による測定の結果は、

$\delta$  : 0.04 (s, 18 H、トリメチルシリル) ; 0.48 (s, 12 H、ジメチルシリレン) ; 1.10 (t, 6 H、メチル) ; 2.59 (s, 4 H、メチレン) ; 3.38 (q, 4 H、メチレン) 、 6.2-7.7 (m, 8 H, Ar-H) であった。

窒素気流下で得られたリチウム塩をトルエン 50 ミリリットルに溶解した。

-78℃に冷却し、ここへ予め -78℃に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1 ミリモル) のトルエン (20 ミリリットル) 懸濁液を滴下した。

滴下後、室温で 6 時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 ミリモル) を得た (収率 26%)。

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、

$\delta$  : 0.0 (s、18H、トリメチルシリル) ; 1.02, 1.12 (s、12H、ジメチルシリレン) ; 2.51 (dd、4H、メチレン) ; 7.1–7.6 (m、8H、Ar-H) であった。

## ②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド0.2マイクロモルを加え、更に、水素0.2Paを導入し、プロピレン導入して全圧を0.8MPaとして、70℃で30分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、プロピレン系重合体を110gを得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度  $[\eta]$  は0.43デシリットル/g、 $T_m-D$ は86℃、立体規則性 (メソペンタッド分率) (mmmm) は、43モル%、立体規則性指数 ( $[mm]$ ) は62モル%であった。

## 実施例2

### ①重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン400ミリリットル、ブテン-1を20ml、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル及び実施例1で調製した (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド0.2マイクロモルを加え、更に、水素0.2Paを導入し、プロピレンを導入し全圧を0.8MPa

として、70℃で15分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、プロピレン系重合体を57gを得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.41デシリットル/g、1-ブテン含有量は8モル%、 $T_m-D$ は50℃、立体規則性指数 $([mm])$ は63モル%であった。

### 実施例3

#### ①重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン400ミリリットル、1-オクテン10ml、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル、実施例1で調製した(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド0.2マイクロモルを加え、更に、水素0.2Paを導入し、プロピレンを導入し全圧を0.8MPaとして、70℃で30分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、プロピレン系重合体を35gを得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.42デシリットル/g、1-オクテン含有量は4モル%、 $T_m-D$ は49℃、立体規則性指数 $([mm])$ は61モル%であった。

#### 比較例1

実施例1において、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモルをメチルアルミノキサン0.2ミリモルに変更した以外は、実施例1と同様にして30分間重合を行ない、同様に乾燥させることにより、プロピレン系重合体5gを得た。

得られたプロピレン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.7デシリットル/g、 $T_m$ -Dは70℃、立体規則性（メソペンタッド分率）（mmmm）は、44モル%、立体規則性指数（ $[mm]$ ）は62モル%であった。

#### 実施例 4

##### ①重合

加熱乾燥した10リットルオートクレーブに、ヘプタン4000ミリリットルを入れ、脱気した後、水素0.5MPaを導入し、更にプロピレンを導入し、重合温度80℃、全圧0.8MPaまで昇温、昇圧した。

次に、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート25マイクロモル、実施例1で調製した（1, 2'-ジメチルシリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）ービス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド5マイクロモルを加え、60分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下乾燥することにより、プロピレン系重合体1.1kgを得た。

得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性を表1-1に示す。

#### 実施例 5

##### ①重合

加熱乾燥した10リットルオートクレーブに、ヘプタン4000ミリリットルを入れ、脱気した後、水素0.3MPaを導入し、更にプロピレンを導入し、重合温度80℃、全圧0.8MPaまで昇温、昇圧した。

次に、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート10マイクロモル、実施例1で調製した（1, 2'-ジメチルシリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）ービス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド2マイクロモルを加え、45分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下乾燥することにより、プロピレン系重合体 1.8 kg を得た。

得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性を表 1-1 に示す。

#### 実施例 6

##### ①重合

加熱乾燥した 10 リットルオートクレーブに、ヘプタン 4000 ミリリットルを入れ、脱気した後、水素 0.2 MPa を導入し、更にプロピレンを導入し、重合温度 80℃、全圧 0.8 MPa まで昇温、昇圧した。

次に、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 5 マイクロモル、実施例 1 で調製した (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 1 マイクロモルを加え、60 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下乾燥することにより、プロピレン系重合体 1.4 kg を得た。

得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性を表 1-1 に示す。

#### 実施例 7

##### ①重合

加熱乾燥した 10 リットルオートクレーブに、ヘプタン 4000 ミリリットルを入れ、脱気した後、水素 0.1 MPa を導入し、更にプロピレンを導入し、重合温度 80℃、全圧 0.8 MPa まで昇温、昇圧した。

次に、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 10 マイクロモル、実施例 1 で調製した (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 2 マイクロモルを加え、30 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下乾燥することにより、プロピレン系重合体 1.5 kg を得た。

得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性を表 1-2 に示す。

#### 実施例 8

##### ①触媒調製

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) (インデニル) ジルコニウムジクロライド (1) の製造

窒素気流下、200ミリリットルのシュレンク瓶に、エーテル50ミリリットルと(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビスインデン3.5g (10.2ミリモル) を加え、ここに-78℃でn-ブチルリチウム(n-BuLi)のヘキサン溶液(1.60モル/リットル、12.8ミリリットル)を滴下した。

室温で8時間攪拌した後溶媒を留去し、得られた固体を減圧乾燥することにより白色固体5.0gを得た。

この固体をテトラヒドロフラン(THF)50ミリリットルに溶解させ、ここへヨードメチルトリメチルシラン1.4ミリリットルを室温で滴下した。

次に、水10ミリリットルで加水分解し、有機相をエーテル50ミリリットルで抽出したのち、有機相を乾燥し、溶媒を留去した。

ここへエーテル50ミリリットルを加え、-78℃でn-BuLiのヘキサン溶液(1.60モル/リットル、12.4ミリリットル)を滴下したのち、室温とし3時間攪拌後、エーテルを留去した。

得られた固体をヘキサン30ミリリットルで洗浄した後、減圧乾燥した。

この白色固体5.11gをトルエン50ミリリットルに懸濁させ、別のシュレンク中でトルエン10ミリリットルに懸濁した四塩化ジルコニウム



2.0 g (8.60ミリモル)を添加した。

室温で12時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をヘキサン50ミリリットルで洗浄したのち、ジクロロメタン30ミリリットルで再結晶化することにより黄色微結晶1.2 gを得た。(収率25%)

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ -0.09 (s、トリメチルシリル、9H) ; 0.89、0.86、1.03、1.06 (s、ジメチルシリレン、12H) ; 2.20、2.65 (d、メチレン、2H) ; 6.99 (s、CH、1H) ; 7.0-7.8 (m、Ar-H、8H)

## ②重合

加熱乾燥した10リットルオートクレーブに、ヘプタン4000ミリリットルを入れ、脱気した後、水素0.1MPaを導入し、更にプロピレンを導入し、重合温度80℃、全圧0.8MPaまで昇温、昇圧した。

次に、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート5マイクロモル、実施例1で調製した(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライド1マイクロモルを加え、90分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下乾燥することにより、プロピレン系重合体2.1kgを得た。

得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性を表1-2に示す。

## 実施例9

### ①重合

加熱乾燥した10リットルオートクレーブに、ヘプタン4000ミリリットルを入れ、脱気した後、水素0.3MPaを導入し、更にプロピレンを導入し、重合温度80℃、全圧0.8MPaまで昇温、昇圧した。

次に、トリイソブチルアルミニウム5ミリモル、N,N-ジメチルアニ

リニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート5マイクロモル、実施例1で調製した(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライド1マイクロモルを加え、90分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下乾燥することにより、プロピレン系重合体1.3kgを得た。

得られたプロピレン系重合体の樹脂特性及び物性を表1-2に示す。

表 1-1

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
メペンタクト分率 モル%	39	42	42
異常挿入量 モル%	0	0	0
立体規則性指数 モル%	54	58	58
$[\eta]$ デシットル/g	0.11	0.17	0.31
$M_w \times 10^{-4}$	1.3	1.5	3.0
$M_w/M_n$	1.9	2.1	2.0
$T_m - D$ °C	72	79	78
$\Delta H$ J/g	19	25	25

表 1-2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
メソペンタッド分率 モル%	41	47	44
異常挿入量 モル%	0	0	0
立体規則性指数 モル%	57	65	61
$[\eta]$ デシリット/g	0.33	0.35	0.24
$M_w \times 10^{-4}$	3.4	3.8	2.3
$M_w/M_n$	1.8	1.8	1.9
$T_m - D$ °C	74	95	98
$\Delta H$ J/g	26	33	34

実施例 4, 7 及び 9 で得られたプロピレン系重合体、粘着付与剤としてアイマーブ P-100 (出光石油化学社製)、可塑剤としてパラフィンワックス 150°F (日本精蠟製) を、表 2-1 及び表 2-2 の配合処方で 180°C で 30 分間 SUS 製ビーカー内で熔融混合し、ホットメルト接着剤組成物を得た。

接着剤組成物について、以下の「評価方法」に従い評価した。  
その結果を表 2-1 及び表 2-2 に示す。

「評価方法」

(1) ホットメルト接着剤の熔融粘度

J A I-7 (日本接着剤工業会規格) に準拠し、測定した。

粘度計：ブルックフィールド型粘度計

測定温度：180°C

(2) ホットメルト接着剤の接着性

試験片：段ボール

試験片形状：幅 25 mm、長さ 100 mm

接着剤塗布温度：塗布時の熔融粘度が 1,000 ~ 2,000 mPa・s となるように設定した。

接着剤塗布量：3 g/m

オープンタイム：2 秒

セットタイム：2 秒

試験片の状態調整：室温 3 日

破壊方法：T 型に加工した試験片を手で素早く剥離した。

試験温度：23℃

評価方法：n = 5 で試験を行い、下記のように評価した。

材料破壊率 80% 以上となる試験片数 4 個以上を○

材料破壊率 80% 以上となる試験片数 1 ~ 3 個を△

材料破壊率 80% 以上となる試験片数 0 個を×

表 2-1

		評価例1	評価例2	評価例3
配合比 (%)	ポピレン系重合体*	実施例4	実施例7	実施例9
		70	70	70
	粘着付与剤	30	30	30
	粘度調整剤	0	0	0
熔融粘度: 180℃, mPa・s		140	1430	610
塗布温度(℃)		110	180	160
接着性: 室温, 材料破壊%		△	○	○

\* 酸化防止剤（イルガノックス 1010）を 1000 ppm 添加した。

表 2-2

		評価例4	評価例5	評価例6
配合比 (%)	プロピレン系重合体*	実施例4	実施例7	実施例9
		63	63	63
	粘着付与剤	27	27	27
	粘度調整剤	10	10	10
熔融粘度:180℃, mPa·s		90	660	280
塗布温度(℃)		100	160	120
接着性:室温, 材料破壊%		×	○	○

\*酸化防止剤(イルガノックス1010)を1000ppm添加した。

#### 産業上の利用可能性

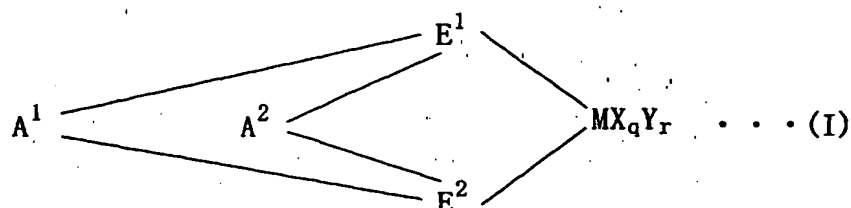
本発明によれば、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で柔軟性の高いプロピレン系重合体を製造することができる。

また、本発明のプロピレン系改質剤は、軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与える。

本発明のホットメルト接着剤組成物は、高温下での耐熱性や流動性、低極性物質への接着性に優れ、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用及び製袋用等に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを重合させることを特徴とする高流動プロピレン単独重合体の製造方法。



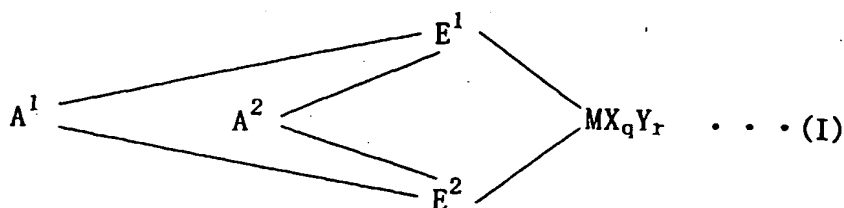
[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよく、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>1</sup>-、-PR<sup>1</sup>-、-P(O)R<sup>1</sup>-、-BR<sup>1</sup>-又は-AIR<sup>1</sup>-を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それ

らは互いに同一でも異なってもよい。

q は 1 ～ 5 の整数で  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、r は 0 ～ 3 の整数を示す。]

2. 高流動プロピレン系重合体の製造方法であって、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) 有機ホウ素化合物を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることを特徴とする高流動プロピレン系共重合体の製造方法。



[式中、Mは周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なってもよく、X は  $\sigma$  結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X、 $E^1$ 、 $E^2$  又は Y と架橋していてもよい。

Y はルイス塩基を示し、Y が複数ある場合、複数の Y は同じでも異なってもよく、他の Y、 $E^1$ 、 $E^2$  又は X と架橋していてもよく、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2$

一、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

$q$ は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 $r$ は0～3の整数を示す。]

3. 下記の(1)～(3)を満たす高流動プロピレン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点( $T_m-D$ )が0～120℃の結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数( $[mm]$ )が50～90モル%

4. 下記の(1')～(3')を満たす請求項3に記載の高流動プロピレン系重合体

(1') テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～0.4デシリットル/g

(2') 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10℃で5分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点( $T_m-D$ )が60～120℃の結晶性樹脂

(3') メソペンタッド分率( $mmmm$ )が30～60モル%



5. 下記の(4)及び(5)を満たす請求項3又は4に記載の高流動プロピレン系重合体。

(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )が4以下

(5) GPC法により測定した重量平均分子量が10,000~100,000

6. 請求項3に記載の高流動プロピレン系重合体を含有するプロピレン系改質剤。

7. 請求項3又は4に記載の高流動プロピレン系重合体99~50重量%及び粘着付与剤50~1重量%からなるホットメルト接着剤組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05042

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C08F4/645, C08L23/10, C09J123/10  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C08F4/64-4/658, C08L23/10-23/14, C09J123/10-123/14  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1095951 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 02 May, 2001 (02.05.01), Claims & JP 2000-355612 A Claims	1-5 6-7
X Y	JP 2001-191463 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims & EP 1231236 A Claims	1-5 6-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 18 July, 2003 (18.07.03)		Date of mailing of the international search report 05 August, 2003 (05.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05042

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-064322 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims & WO 01/00693 A1	1-5 6-7
Y	WO 01/96490 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 20 December, 2001 (20.12.01), Claims (Family: none)	6-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05042

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matter of claims 1 and 2 is a process for producing a highly flowable propylene polymer with a polymerization catalyst comprising ingredients (A) and (B). On the other hand, the subject matters of claims 3-7 are a highly flowable propylene polymer satisfying specific property requirements (1) to (3) and a composition containing the highly flowable propylene polymer.

Consequently, there is no technical relationship involving a special technical feature between the subject matter of claims 1 and 2 and the subject (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/05042

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

matters of claims 3 to 7.

Therefore, it is obvious that claims 1-7 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08F 4/645, C08L 23/10, C09J123/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08F 4/64-4/658, C08L 23/10-23/14, C09J123/10-123/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 1095951 A (IDEMITSU PETROCHE MICAL CO. Ltd.) 2001. 05. 02 claim & JP 2000-355612 A 特許請求の範囲	1-5 6-7
X Y	JP 2001-191463 A (出光石油化学株式会社) 20 01. 07. 17 特許請求の範囲 & EP 1231236 A claim	1-5 6-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18. 07. 03	国際調査報告の発送日 05.08.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中川 淳子	4 J 2940
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-064322 A (出光石油化学株式会社) 20	1-5
Y	01.03.13 特許請求の範囲 & WO 01/0069 3 A1	6-7
Y	WO 01/96490 A (出光石油化学株式会社) 2001. 12.20 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-7